



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**STUDIUM VLIVU ZAVÁDĚNÉHO PLYNU NA GENERACI
NANOČÁSTIC ELEKTRICKÝM VÝBOJEM V KAPALINÁCH**

STUDY OF GAS INFLUENCE ON NANOPARTICLE GENERATION BY ELECTRICAL DISCHARGE IN LIQUIDS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Sanja Simić

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1221/2017
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Sanja Simić**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název bakalářské práce:

Studium vlivu zaváděného plynu na generaci nanočástic elektrickým výbojem v kapalinách

Zadání bakalářské práce:

- Seznamte se s principem generace elektrického výboje v kapalinách a metodami diagnostiky nízkoteplotního plazmatu.
- Proved'te odbornou rešerši s ohledem na různé metody používané pro tvorbu nanočástic a na metody jejich charakterizace.
- Prostudujte tvorbu vybraných nanočástic z vhodných prekurzorů za přítomnosti zaváděného plynu, proved'te charakterizaci nanočástic dostupnými technikami a stanovte vliv experimentálních podmínek na jejich produkci.

Termín odevzdání bakalářské práce: 21.5.2018

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Sanja Simić
student(ka)

doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Práce je zaměřená na přípravu a charakterizace Ag nanočástic pomocí plazmatu generovaného elektrickým výbojem v kapalinách. Podrobněji je zkoumán DC výboj a vznik hydroxylových a vodíkových radikálů. Jedná se o chemické redukci in-situ, která je jeden z nejdůležitějších způsobů příprav Ag nanočástic protože je jednoduchý a ekonomický a může realizovat lepší kontrolu rozměrů velikosti pomocí optimalizace experimentálních parametrů. Během experimentu bylo pracováno na změně různých parametrů jako je koncentrace výchozího roztoku, vodivost, pH roztoku, intenzita a polarita aplikovaného napětí. Různé parametry, jako velikost částic, tvar, specifický povrch, krystalinita a mnoho dalších mohou ovlivnit vlastnosti nanočástic. Vzhledem k těmto skutečnostem jsou pro kontrolu syntézy nanočástic a jejich následné aplikace zásadní podrobná analýza plazmatu a generovaných nanočástic. V této práci analýza plazmatu byla provedena optickou emisní spektroskopií (OES) a charakterizace nanočástic UV-VIS spektroskopií a skenovací elektronovou mikroskopií (SEM). Stříbrné nanočástice nachází uplatnění v mnoha odvětvích průmyslu jako jsou potravinářský, textilní, stavební, a energetický průmysl stejně jako v medicíně, kosmetologii a farmacii. Díky širokém využití představují budoucnost v oblasti nanotechnologií.

ABSTRACT

The work is focused on the preparation and characterization of Ag nanoparticles generated by plasma of the electric discharge in liquids. In more detail, it examines the DC discharge and the formation of hydroxyl and hydrogen radicals. The process is chemical in situ reduction, which is one of the most important methods of producing Ag nanoparticles because it is simple and economical and can perform better dimension size control by optimizing experimental parameters. During experiments, changes were made in various parameters such as concentration, conductivity, solution pH, intensity and polarity of the applied voltage. Different parameters such as particle size, shape, specific surface, crystallinity and many others can affect the properties of the nanoparticles. In view of these facts, detailed analysis of both plasma and nanoparticles generated for the control of nanoparticle synthesis and subsequent application is essential. In this work a plasma analysis was performed by optical emission spectroscopy (OES) and the characteristics of nanoparticles by UV-VIS spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). Silver nanoparticles are used in many industries such as the food, textile, construction and energy industries as well as in medicine, cosmetology and pharmacy. Thanks to their widespread use they represent the future of nanotechnology.

KLÍČOVÁ SLOVA

Ag nanočástice, generace plazmatu, UV/VIS spektroskopie, SEM, OES, nanotechnologie

KEYWORDS

Ag nanoparticles, generation of plasma, UV/VIS spectroscopy, SEM, OES, nanotechnology

SIMIČ, S. *Studium vlivu zaváděného plynu na generaci nanočástic elektrickým výbojem v kapalinách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. XY s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Poděkování

Děkuji vedoucí mé práce doc. Ing. Zdence Kozákové Ph.D. za konzultace, pomoc a trpělivost při měření a zpracovávání výsledku mé bakalářské práce.

Mé poděkování patří také doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D. za laskavou pomoc se zpracováním optické emisní spektroskopie a měřením v laboratoři palzmochemie.

OBSAH

1	ÚVOD	5
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	6
2.1.	Nano svět	6
2.2.	Příprava nanočástic kovů.....	6
2.3.	Využití Ag nanočástic v medicíně.....	7
2.4.	Toxicita Ag nanočástic	8
2.5.	Využití plazmatu.....	8
2.5.1.	Elektrický výboj v kapalinách.....	8
2.5.2.	Teorie zapálení výboje	8
2.5.3.	Chemické procesy	9
2.5.4.	Elektrický výboj v kapalinách se zaváděním plynu	10
2.5.5.	Vliv polaritý použitého napětí.....	10
2.5.6.	Vliv elektrického pole a intenzity přidávaného napětí.....	10
2.5.7.	Vliv vodivosti kapaliny	11
2.6.	Analýza vygenerovaných nanočástic.....	11
2.6.1.	UV-VIS spektrofotometrie	11
2.6.2.	SEM.....	12
2.6.3.	SEM/EDS	13
2.7.	Diagnostika plazmatu	13
2.7.1.	OES	13
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	15
3.1.	Použité chemikálie.....	15
3.2.	Aparatura	15
3.3.	Průběh experimentu	15
3.3.1.	Změna polaritý a výkonu.....	16
3.3.2.	Změna koncentrace roztoku	16
3.3.3.	Změna vodivosti.....	16
3.3.4.	SEM/EDS	16
3.3.5.	Vliv průtoku plynu	16
3.3.6.	Diagnostika plazmatu	17
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	18
4.1.	Změna polaritý a výkonu	18
4.2.	Změna koncentrace roztoku.....	19

4.3.	Změna vodivosti	20
4.4.	SEM/EDS	21
4.5.	Vliv průtoku plynu.....	23
4.5.1.	Argon.....	23
4.5.2.	Kyslík	25
4.6.	Diagnostika plazmatu	27
5	ZÁVĚR.....	30
6	POUŽITÉ ZDROJE	31

1 ÚVOD

Nanočástice stříbra jsou nanočástice o velikosti od 1 do 100 nm. Stříbrné nanočástice mají jedinečné vlastnosti, které pomáhají v molekulární diagnostice, v léčbě, stejně jako v prostředcích, které se používají v několika lékařských postupech. Hlavními metodami používanými pro syntézu nanočástic jsou fyzikální a chemické metody. Používají se také jako nosiči různých molekul, jako jsou malé molekuly léku nebo velké biomolekuly, ke specifickým cílům. Příprava stabilních rovnoměrných nanočástic stříbra v tomto experimentu byla prováděna redukcí iontů stříbra. K syntéze nanočástic došlo pomocí zapalení výboje v kapalině. Pro zapálení výboje byl použit zdroj stejnosměrného konstantního napětí do 5 kV a proudy do 300 mA. Jako médium byl používán roztok AgNO_3 různých koncentrací a vodivostech. Konkrétně byl podrobněji zkoumán vliv plynu na samotnou generaci nanočástic, přesně argonu a kyslíku. Pro zavádění plynu byla připravena speciální tryska s přívodem plynu. Jedná se o jednoduchý a levný proces který nám umožňuje syntézu nanočástic odpovídající velikosti.

Nejdůležitější vlastností nanočástic stříbra je antibakteriální. Stříbrné nanočástice jsou účinné proti více než 650 patogenním bakteriím. Nanočástice stříbra se liší od jiných antibakteriálních materiálů vysokou teplotní odolností a dlouhodobými vlastnostmi antimikrobiální aktivity. Z těchto důvodů se používá v lékařských oborech, jako je léčba spálenin, artroplastika (k prevenci kolonií bakterií, které se mohou vytvářet v protetikách), výroba katetru, zubní lékařství, rakovinové terapie, léčby HIV. Další významnou oblastí použití jsou vodní filtry. [1]

Tato práce je zaměřena především na generaci stříbrných nanočástic a jak změna podmínek roztoku AgNO_3 a zavádění inertního a reaktivního plynu má vliv na samotnou syntézu stříbrných nanočástic.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Nano svět

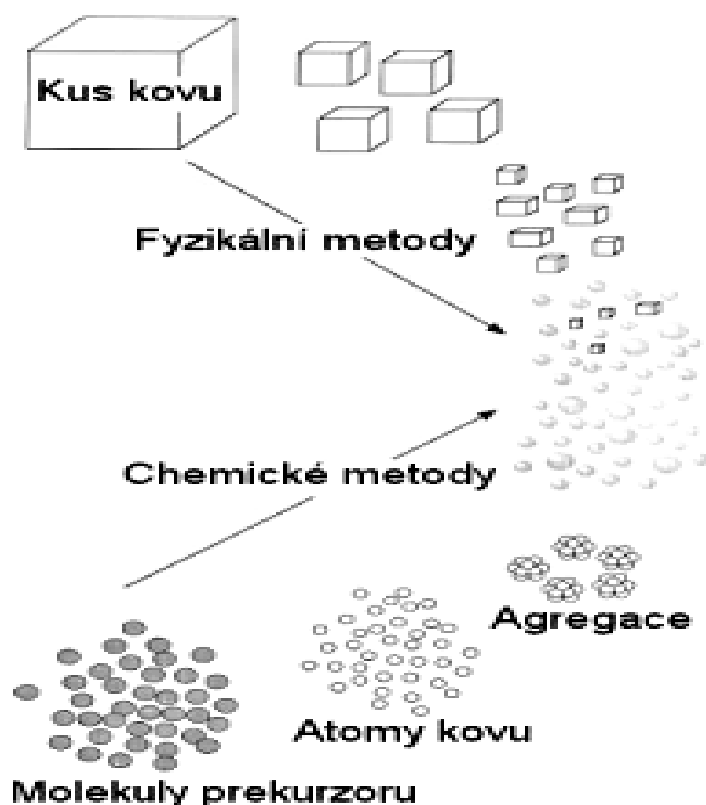
Předpona „nano“ v posledním desetiletí má neustále rostoucí použití v různých vědeckých oblastech. Předpona pochází ze Starořeckého slova νᾶνος, z kterého je odvozeno latinské slovo nanus, jež doslovně znamená trpaslík, tj. popisuje něco velmi malých rozměrů. Podle konvence soustavy jednotek fyzikálních veličin (SI) používá se k označení faktoru snížení 10^9 krát. Tím pádem se velikost nano světa měří v nanometrech (1 nm odpovídá 10^{-9} m) a zahrnuje systémy, jejichž rozměry jsou nad molekulárními ale pod makroskopickými rozměry (obvykle > 1 nm a < 100 nm). [2]

2.2. Příprava nanočástic kovů

Obecně se syntéza nanočástic provádí pomocí tří různých přístupů, včetně fyzikálních, chemických a biologických metod. Metoda "shora dolů" je mechanické broušení objemných kovů s následnou stabilizací použitím koloidních ochranných prostředků. Pro syntézu NČ (NČ-nanočástice) se můžou použít konvenční fyzikální metody zahrnující i elektický výboj v kapalinách a pyrolýzu. Výhodami fyzikálních metod jsou rychlost, radiace používané jako redukční činidla a vyhnutí nebezpečných chemických látek, avšak nevýhody jsou nízké výnosy a vysoká spotřeba energie, kontaminace rozpouštědly a nedostatečná rovnoměrná distribuce. [3]

Chemické metody používají vodu nebo organická rozpouštědla k přípravě nanočástic stříbra. Tento proces obvykle využívá tři hlavní složky, jako jsou prekurzory kovů, redukční činidla a stabilizační činidla. Metody "zdola nahoru" zahrnují chemické redukce a elektrochemické metody. Hlavní výhodou chemických metod je vysoký výtěžek, oproti fyzikálním metodám, které mají nízký výtěžek. Výše uvedené metody jsou extrémně drahé. Navíc materiály používané pro syntézu AgNČ jsou toxické a nebezpečné. Kromě těchto nevýhod vyráběné částice nemají očekávanou čistotu, protože jejich povrchy byly zjištěny sedimentovanými chemikáliemi. Je také velmi obtížné připravit AgNČ s dobře definovanou velikostí, což vyžaduje další krok k prevenci agregace částic. Kromě toho se během syntézy vyloučí příliš mnoho toxických a nebezpečných vedlejších produktů. [3]

Biosyntéza nanočástic stříbra je přístup zdola nahoru, který většinou zahrnuje oxidačně-redukční reakce. Jedná se hlavně o mikrobiální enzymy nebo rostlinné fytochemikálie s antioxidačními nebo redukčními vlastnostmi, které působí na příslušné sloučeniny a poskytují požadované nanočástice. Tři hlavní složky, které se podílejí na přípravu nanočástic pomocí biologických metod, jsou rozpouštěcí médium pro syntézu, ekologicky šetrné redukční činidlo a netoxické stabilizační činidlo. [4]



Obrázek č. 1 Metody přípravy nanočástic "zdola nahoru" a "shora dolů"[5]

2.3. Využití Ag nanočástic v medicíně

Nanočástice stříbra se používají v mnoha oborech a hlavní aplikace zahrnují jejich použití jako katalyzátory, optické senzory, v textilním inženýrství, v elektronice, v optice a nejdůležitější v medicínské oblasti jako baktericidní a terapeutické činidlo. Stříbrné ionty se používají při přípravě kompozitů zubních pryskyřic, v nátěrech zdravotnických prostředků; jako baktericidní nátěr ve vodních filtrech; jako antimikrobiální činidlo v aerosolových sprejích, polštářích, respirátorech, ponožkách, vlhkých ubrouscích, mycích prostředcích, šamponech, zubních pastách, pračkách a mnoha dalších spotřebních výrobcích; jako kostní cement; a v mnoha obvazech na rány. [6]

Přesný mechanismus, který stříbrné nanočástice používají k vyvolání antimikrobiálního účinku, není jasně znám a je diskutovaným tématem. Existují však různé teorie působení nanočástic stříbra na mikroby způsobující mikrobicidní účinek. Nanočástice stříbra mají schopnost ukotvit bakteriální buněčnou stěnu a následně ji proniknout, což způsobuje strukturální změny v buněčné membráně, jako je propustnost buněčné membrány a úmrtí buňky. Na povrchu buněk dochází k tvorbě "jám" a na buněčném povrchu dochází k akumulaci nanočástic. Vytvoření volných radikálů nanočásticemi stříbra může být považováno za jiný mechanismus, kterým buňky zemřou. [6]

2.4. Toxicita Ag nanočástic

Existuje obecná shoda, že rozpuštěné ionty stříbra jsou odpovědné za biologický účinek, který je obzvláště výrazný vůči mikroorganismům. Letální koncentrace nanočástic stříbra pro lidské mezenchymální kmenové buňky je asi třikrát vyšší než koncentrace iontů stříbra (pokud jde o absolutní koncentrace stříbra v roztoku). Je známo jen velmi málo o rychlosti rozpouštění nanočástic stříbra. Vzhledem k tomu, že tato rychlost přímo určuje koncentraci iontů stříbra v blízkosti nanočástic, je velmi důležitá pro jakékoliv antimikrobiální aplikaci nanočástic stříbra a také pro posouzení toxicity nanočástic stříbra u lidí. [4]

Ačkoli Ag nanočástice poskytují mnoho výhod, málo je známo o celkové toxicitě. Nepochybně, jejich nespecifické inhibiční vlastnosti představují nebezpečí pro životní prostředí, zejména mikrobiální komunity, když nejsou řádně odstraněny. Obecně se předpokládá, že toxicita nanomateriálů se snižuje s rostoucí složitostí biologických systémů. Čím složitější je buňka/organismus, tím méně je citlivá na toxické účinky Ag nanočástic. [7]

2.5. Využití plazmatu

2.5.1. Elektrický výboj v kapalinách

Plazma je obecně považována za odlišného stavu hmoty. Skládá se z pozitivně a negativně nabitých prvků (elektrony, ionty nebo nanočástice) tak, aby součet všech elektrických nábojů byl nulový. Tyto elektricky nabitě prvky jsou smíchány s neutrálními atomy nebo molekulami plynu. Stupeň ionizace, který je poměr nabitých částí přes nenabitě, může být poměrně malý. V důsledku mobilních elektrických nábojů je plazma elektricky vodivé což je jednou z nejvýznamnějších fyzikálních vlastností. [8]

Pro přípravu nanočástic v tento projektu plazma bude vygenerováno pomocí výboju v kapalinách se zaváděním plynu. Elektrický výboj v kapalině představuje komplex jevů zahrnující různé fyzikální a chemické procesy, které závisí na velkém počtu faktorů: vodivosti, polaritě a oxidačním stavu elektrod, vlastnostech kapaliny apod. Elektrické výboje v kapalinách mohou být realizovány v rozličných konfiguracích elektrod a s různým charakterem vstupního napětí. Výboje v kapalně fázi mohou být zapáleny aplikací DC (jednosměrného) nebo AC (vícesměrného) vysokého napětí. Síťové napětí může být aplikováno ve formě vysokonapětových impulzů nebo v kontinuálním režimu. V případě střídavého napětí lze použít vysokofrekvenční (HF) režim i jiné režimy nad 50 Hz. [9]

2.5.2. Teorie zapálení výboje

Existují dvě hlavní teorie navržené pro zapálení výboje v kapalinách: termální (bublinová) a elektronová teorie. Podle tepelné teorie vysoká proudová hustota vyvolaná aplikací vysokého elektrického pole způsobuje intenzivní ohřev kapaliny (Jouleho ohřev). Odpařovací kapalina vytváří bubliny, které pravidelně rostou a nakonec explodují. Vysoká intenzita elektrického pole vytváří v oblasti bublin vysoký potenciální gradient, který vede k rozkladu a ionizaci kapalných par v bublině. Primární plazma se tedy vytváří v plynné fázi. Další šíření plazmových kanálů vede také do kapalně fáze, a to excitací a ionizací kapalných molekul. Elektronovou teorii představuje Townsendova teorie elektronových lavin v plynech. Volné elektrony jsou

zrychleny vysokým elektrickým polem na vysokonapětovou elektrodu. Mohou se srazit s neutrálními kapalinovými molekulami a ionizovat je. Tyto procesy vyvolávají exponenciální zesílení volných elektronů v lavinách (plazmových kanálech nebo streamerych) a vedou k rozpadu kapalin. [9]

2.5.3. Chemické procesy

V závislosti na typu výboje a vstupní energii, chemické procesy zahrnují elektrické pole, ultrafialové záření, přetlakové rázy a nejdůležitěji, tvorbu různých druhů reaktivních chemických částic jako např. radikály ($\text{OH}\cdot$, $\text{H}\cdot$, $\text{O}\cdot$) a molekulárních částic (H_2O_2 , H_2 , O_3). Tyto procesy přispívají k degradaci organických sloučenin a inaktivaci mikroorganismů ve vodě pomocí plazmy elektrolytického výboje.

V plynném-kapalném vybíjecím prostředí, rysy plynného skupenství (obvykle vzduch, kyslík nebo argon) ovlivňuje tvorbu chemických výrobků (jako např. reaktivní částice založené na kyslíku a dusíku), které je převádí z plynného skupenství do kapalného a tím přispívají k plazma-chemickým procesům ve vodě. Redukční dráhy indukované $\cdot\text{H}$ a superoxidem $\cdot\text{O}_2^-$ a molekulárním vodíkem také mohou být použité. [10]

Mechanismy tvorby $\cdot\text{OH}$ a $\cdot\text{H}$ radikálů elektrickým výbojem v kapalně fázi:



kde e^{-*} značí elektron s vysokou kinetickou energií. V závislosti na rozložení energie elektronů na čele kanálu („streameru“) mohou radikály reagovat buď navzájem a vytvářet tak výsledné molekuly H_2 a H_2O_2 , nebo znovu vytvářet vodu, anebo difundovat od sebe a být dostupné pro další reakce v roztoku.

Systém lze považovat za sled dvou oddělených reakcí probíhajících současně:



Tyto dvě rovnice jsou považovány za hlavní reakce iniciované elektrickým výbojem ve vodě, k_{OH} a $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ jsou jejich rychlostní konstanty. Jelikož koncentrace vody zůstává přibližně konstantní, reakce (4) a (5) jsou považovány za reakce nultého řádu. Rychlosti tvorby hydroxylového radikálu a peroxidu vodíku jsou tedy dány rovnicemi:

$$\frac{dc_{\text{OH}}}{dt} = k_{\text{OH}} \quad (6)$$

$$\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = k_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (7)$$

Integrací rovnic (6) a (7) přes reakční čas t pak dostaneme pro koncentrace výrazy:

$$c_{\text{OH}}, t = k_{\text{OH}} \cdot t, \quad (8)$$

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2}, t = k_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot t. \quad (9)$$

Z rovnic vyplývá, že koncentrace $\bullet\text{OH}$ radikálů i peroxidu vodíku v čase narůstá lineárně. [11]

2.5.4. Elektrický výboj v kapalinách se zaváděním plynu

Výboje v prostředí plyn-kapalina jsou velmi zajímavé pro efektivní produkci hydroxylových radikálů $\bullet\text{OH}$. Plynové bubliny se zavádějí podél ponořené elektrody v pulzním stejnosměrném výboji a plazma se šíří podél rozhraní plynu a kapaliny uvnitř bubliny. [12]

Elektrický výboj vytvořený v plynné fázi, přičemž elektroda je v kontaktu s kapalnou fází nebo je umístěna uvnitř kapaliny, je velmi podobný výboji přímo pouze v plynné fázi. Výboj se vytváří v plynné fázi, kde dochází k elektrickému rozbití, a poté výboj dopadá na kapalinu. Vstřikování plynu z konce elektrody skrze soustředný pás elektrických prstencovitých elektrod může tvořit plazmový proud, který se rozprostírá do kapaliny. Vlastnosti plazmatu se mohou také značně lišit a mohou záviset na vlastnostech kapaliny: vodivosti, PH a teplotě, složení plynu, materiálech elektrod a polaritě pole. [13]

2.5.5. Vliv polaritě použitého napětí

U daného napětí má polarita napětí silný vliv na tvar výboje. Jedním z důvodů může být znamení odlišných elektronových proudů. Druhým důvodem je, že záporný náboj je buď dodán, nebo je třeba ho odstranit. Opravdu v silně nehomogenním elektrickém poli jsou elektrony buď odpuzovány, nebo naopak přitahovány k oblastem s vysokou polaritou. V plynech s kladnou polaritou je třeba vytvořit elektrony před špičkou vlákna kolizní ionizací a také především fotoionizací. Při negativní polaritě jsou elektrony přímo dostupné a jsou tak vstřikovány před plazmovým vláknem. V kapalinách je propagační mechanismus pravděpodobně zcela odlišný: V negativním případě elektrony ovlivňují rozhraní plynu-kapalina, zatímco v kladném případě se elektrony extrahují z rozhraní plyn / kapalina. [14]

2.5.6. Vliv elektrického pole a intenzity přidávaného napětí

Vyšší množství dostupného výkonu souvisí se zvýšeným počtem plazmových vláken: každé vlákno je spojeno se vstřikovaným nábojem uvnitř hustého média a při vyšším napětí je k dispozici více nábojů a může být spotřebováno více vláken. V plynech to může být způsobeno vhodnými místy na elektrodě nebo kvůli více dostupným nábojům rozdělených mezi více vláken. Obecně platí, že elektrické pole je hlavním parametrem pro plazmový výboj,

protože ionizační zdroj má výraznou závislost na elektrickém poli. Obvykle se zjistí, že výboj začíná při počátečním napětí, přičemž přechod z jednoho režimu do druhého je také řízen napětím. Použitá hladina napětí se obvykle udává tak, že zvyšuje rychlost šíření. [14]

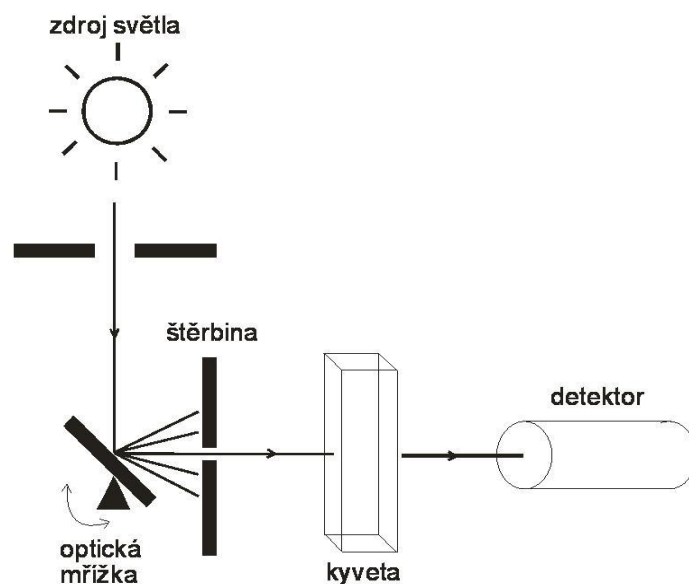
2.5.7. Vliv vodivosti kapaliny

Vodivost je řízena iontovou pohyblivostí solvatovaných iontů. Tato vodivost je způsobena iontovými rozpuštěnými nečistotami ve vodě z vodovodu a nikoliv koncentrací iontů OH^- a H_3O^+ v závislosti na pH. Vodivost destilované vody je nižší než $10 \mu\text{S/cm}$, vodovodní voda je typicky $500 \mu\text{S/cm}$, elektrolyt nebo fyziologický roztok je vyšší než $\mu\text{S/cm}$. Na rozdíl od kovu, v dielektrické kapalině jsou nečistoty zodpovědné za elektrickou vodivost kapaliny, nikoliv za volné elektrony. Iontové nečistoty přítomné v kapalině jsou solvatovány jako seskupení molekul s určitou omezenou rychlostí driftu spojenou s nízkou iontovou pohyblivostí v důsledku síly tahu. Statická iontová vodivost může být zvýšena při aplikaci a elektrickým polem zvýšením iontové mobility (mobilita závislá na polích) nebo násobením nosiče náboje (lavinou). Vodivost má silný vliv na tvar výboje. Vyšší vodivost vede k vyššímu proudu protékajícímu reaktorem za stejné napájecí napětí a stejnou mezeru. To znamená, že je k dispozici více nabíjení a mohlo by dojít k větším plazmovým kanálům současně šířícím se nebo větším větvím, nebo většímu množství energie k šíření. Obecně lze očekávat, že tekutá iontová vodivost bude mít vliv na parametry plazmatu a na rychlost šíření. [14]

2.6. Analýza vygenerovaných nanočástic

2.6.1. UV-VIS spektrofotometrie

UV-VIS spektroskopie je velmi užitečná a spolehlivá metoda pro primární charakterizaci syntetizovaných nanočástic, která se také používá k monitorování syntézy a stability Ag nanočástic. Ag nanočástice mají jedinečné optické vlastnosti, které jim umožňují silnou interakci se specifickými vlnovými délkami světla. Kromě toho je UV-vis spektroskopie rychlá, snadná, jednoduchá, citlivá, selektivní pro různé typy nanočástic, potřebuje pouze krátkou dobu měření a nakonec není požadována kalibrace pro charakterizaci částic koloidních suspenzí. U Ag nanočástic vodivý pás a valenční pás leží velmi blízko sebe, ve kterém se elektrony pohybují volně. Tyto volné elektrony vedou k absorpčnímu pásmu povrchové plazmonové rezonance (SPR), ke kterému dochází v důsledku kolektivní oscilace elektronů stříbrných nanočástic v rezonanci se světelnou vlnou. Absorpce Ag nanočástic závisí na velikosti částic, dielektrickém médiu a chemickém prostředí. Pozorování tohoto píku je dobře zdokumentováno pro různé kovové nanočástice o velikostech od 2 do 100 nm. [3]



Obrázek č. 2 Princip UV-VIS spektrofotometrie [15]

2.6.2. SEM

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) se sekundárním elektronovým detektorem může zobrazit tvar krystalů, povrchovou morfologii, dispergované a aglomerované nanočástice a povrchové funkcionalizace. SEM může zkoumat jednotlivé částice, včetně agregovaných částic, metoda se proto považuje za absolutní měření velikosti částic. Skenovací elektronový mikroskop může být spojen s počítači pro analýzu obrazu pro zkoumání každého pole pro distribuci částic. Hloubka zaostření je však pouze 0,5 μm při zvětšení až 1000krát a difrakční účinky se zvyšují s malými částicemi, což způsobuje rozmazání okrajů při stanovení částic. [16]

Rozlišovací schopnost mikroskopu není omezena pouze počtem a kvalitou čoček, ale také vlnovou délkou světla použitého pro osvětlení. Bílé světlo má vlnové délky od 400 do 700 nm. Průměrná vlnová délka je 550 nm, což vede k teoretickému mezním rozlišení (neviditelnosti) světelného mikroskopu v bílém světle asi 200-250 nm. Elektronový mikroskop byl vyvinut, když se vlnová délka stala omezujícím faktorem ve světelných mikroskopech. Elektrony mají mnohem kratší vlnové délky, což umožňuje lepší rozlišení. [17]

Zrychlené elektrony v SEM nesou značné množství kinetické energie a tato energie se rozptýlí jako řada signálů vznikajících interakcemi elektron-vzorek, jestliže jsou dopadající elektrony zpomalovány v tuhém vzorku. Tyto signály zahrnují sekundární elektrony (které vytvářejí obrazy SEM), zpětně rozptýlené elektrony (BSE), difrakované zpětně rozptýlené elektrony (EBSD), které se používají k určení krystalických struktur a orientace minerálů, fotony (charakteristické rentgenové záření, které se používají pro elementární analýzu a kontinuum Rentgenové záření), viditelné světlo (katodoluminiscence- CL) a teplo. Sekundární elektrony a zpětně rozptýlené elektrony se běžně používají pro zobrazování vzorků: sekundární elektrony jsou nejvhodnější pro zobrazování morfologie a topografie vzorků a zpětně rozptýlené elektrony jsou nejvhodnější pro ilustraci kontrastů ve složení ve vícefázových vzorcích. Generace rentgenových paprsků se vytváří nepružnými srážkami dopadlých elektronů s elektrony v diskrétních orbitálech (skořápkách) atomů ve vzorku. Vzhledem k tomu,

že se vzrušené elektrony vracejí do nižších energetických stavů, přinášejí rentgenové záření, které má pevnou vlnovou délku (to se vztahuje k rozdílu energetických hladin elektronů v různých nábojích pro daný prvek). Charakteristické rentgenové záření se tedy vyrábí pro každý prvek v minerále, který je "excitován" elektronovým paprskem. Analýza SEM je považována za "nedestruktivní"; to znamená, že rentgenové záření generované interakcemi elektronů nevede ke ztrátě objemu vzorku, takže je možné opakovaně analyzovat stejné materiály. [18]

2.6.3. SEM/EDS

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) umožňuje vizuální sledování oblasti zájmu úplně jiným způsobem než pozorování pouhým okem nebo dokonce normální optickou mikroskopií. Obrázky SEM ukazují jednoduché kontrasty mezi materiály založenými na organickém a kovovém materiálu, a tak okamžitě poskytují velké množství informací o kontrolované oblasti. Současně může být použita energetická disperzní rentgenová spektroskopie (EDS), někdy označovaná jako EDAX nebo EDX, pro získání semikvantitativních elementárních výsledků o velmi specifických místech v oblasti zájmu. [19]

Technika EDS detekuje rentgenové záření vyzařované ze vzorku během bombardování elektronovým paprskem, aby charakterizoval elementární složení analyzovaného objemu. Mohou být analyzovány vlastnosti nebo fáze menší než 1 μm nebo méně. [20]

Když je vzorek bombardován elektronovým paprskem SEM, elektrony se vysouvají z atomů, které obsahují povrch vzorku. Výsledná uvolněná místa jsou naplněny elektrony z vyššího stavu a je vyzařován rentgenový paprsek k vyrovnání energetického rozdílu mezi stavy dvou elektronů. Rentgenová energie je charakteristická pro prvek, ze kterého byla vyzařována. Rentgenový detektor EDS měří relativní množství vyzařovaných rentgenových paprsků ve srovnání s jejich energií. Detektor je typicky křemík, který je naplněn lithiem a je v pevném stavu. Když dojde k nálezů rentgenového záření detektorem, vytváří nabíjecí impuls, který je úměrný energii rentgenu. Nabíjecí impuls je přeměněn na napěťový impuls (který zůstává úměrný energii rentgenového záření) pomocí předzesilovače citlivého na náboj. Signál je potom odeslán do vícekanálového analyzátoru, kde jsou impulsy tříděny podle napětí. Energie, určená měřením napětí, pro každý incidentní rentgen je odeslána do počítače pro zobrazení a další vyhodnocení dat. Spektrum rentgenové energie versus počty je vyhodnocováno pro stanovení elementárního složení vzorkovaného objemu. [20]

2.7. Diagnostika plazmatu

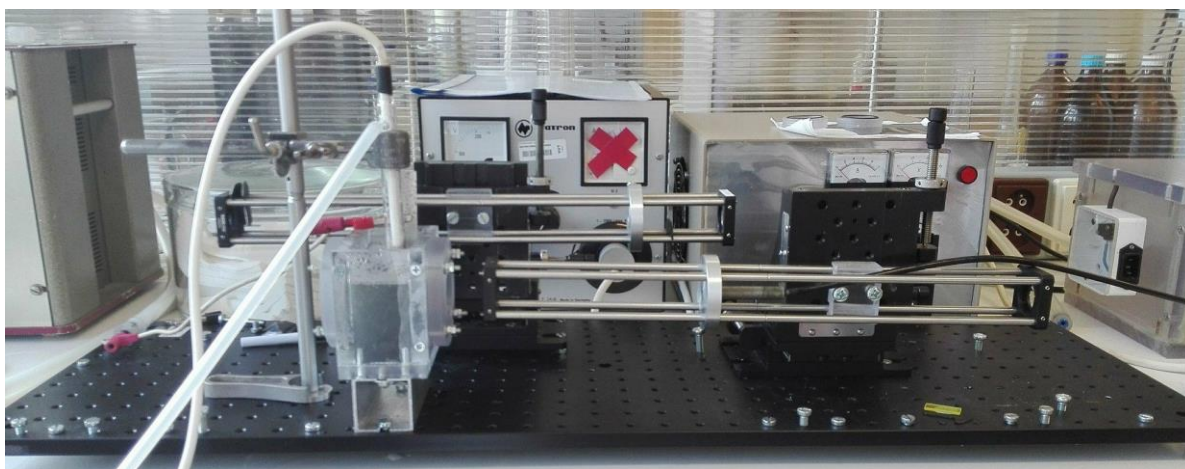
2.7.1. OES

Optická emisní spektroskopie nebo OES je dobře důvěryhodná a široce používaná analytická technika používaná k určení elementárního složení široké škály kovů. Část elektromagnetického spektra, kterou používá OES, zahrnuje viditelné spektrum a část ultrafialové spektrum. Měří v rozsahu vlnové délky od 130 nm až po 800 nm. [21]

Hlavní složkou je optický systém. Četná řada optických emisí ze vzorku prochází do spektrometru. Difrakční třídění ve spektrometru odděluje přicházející světlo do vlnových délek

specifických pro jednotlivé prvky a odpovídající detektor měří intenzitu světla pro každou vlnovou délku. Naměřená intenzita je úměrná koncentraci kompenzovaného prvku ve vzorku. Další součástí je počítačový systém. Počítačový systém získává naměřené intenzity a zpracovává tato data přes předem definovanou kalibraci za účelem vytvoření elementárních koncentrací. Uživatelské rozhraní zajišťuje minimální zásah obsluhy s jasně zobrazenými výsledky, které mohou být vytištěny nebo uloženy pro budoucí použití. [21]

Spektrometry používané pro diagnostiku plazmatu jsou v zásadě podobné spektrometrem UV-VIS. Hlavním rozdílem je jeho mnohem vyšší spektrální rozlišení (lepší než 0,01 nm) a v případě emisní spektrometrie není ve spektrometru žádná lampa. [22]



Obrázek č. 3 Konec optického vlákna, které přivádí záření z plazmového reaktoru do spektrofotometru, Laboratoř Plazmochemie, FCH VUT v Brně

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Použité chemikálie

Během zpracování tohoto experimentu byly použity následující chemikálie:

-dusičnan stříbrný

-dusičnan sodný

-destilovaná voda

-argon

-kyslík

3.2. Aparatura

Pro syntézu Ag nanočástic pomocí nízkoteplotního plazmatu byla použita následující aparatura: zdroj stejnosměrného napětí, tryska s přívodem plynu, protielektroda a kádínka s odpovídajícím prekuzorem (Obrázek č. 4).



Obrázek č. 4 Aparatura



Obrázek č. 5 Roztok obsahující Ag NČ

3.3. Průběh experimentu

Pro samotnou syntézu nanočástic poprvé byl připraven roztok dusičnanu stříbrného určité vodivosti. Do kádinky s roztokem byly ponořeny elektroda a tryska která byla zapojená jako katoda nebo jako anoda. Všechno bylo zapojeno do zdroje stejnosměrného napětí. Po zapnutí stejnosměrného napětí došlo k zapalení výboje a tvorbě stříbrných nanočástic což způsobilo změnu barvy roztoku (Obrázek č. 5).

3.3.1. Změna polarity a výkonu

Experiment byl pro srovnání prováděn poprvé s platinovou elektrodou bez zavádění plynu. Aby byly determinovány nejvhodnější parametry pro syntézu nanočástic musela se provést změna několika podmínek. První z nich byla změna polarity aplikovaného napětí. Poprvé tryska byla zapojená jako anoda a roztok dusičnanu stříbrného odpovídal katodě. Byl připraven vzorek pro potvrzení přítomnosti stříbra UV-VIS spektrofotometrií. Generace nanočástic byla prováděná v dvouminutovém časovém intervalu. Vzorek pro charakterizaci UV-VIS byl odebran po 30, 60, 90 a 120 sekundách.

Zapojení bylo změněno, tryska se stala katodou a roztok dusičnanu stříbrného odpovídal anodě. Měření bylo prováděno stejné v dvouminutovém intervalu a vzorek odebírán po 30, 60, 90 a 120 sekundách.

3.3.2. Změna koncentrace roztoku

V experimentu bylo pokračováno k dalším změnám parametrů. Následovala změna koncentrace roztoku a intenzity přidávaného napětí. Analýza byla prováděná pomocí UV-VIS spektrofotometrií. Byly připraveny roztoky o koncentracích 25, 50, 75 a 150 mg/l a postupně v každém z roztoku došlo k zapalení výboje a tvorbě stříbrných nanočástic. V dvouminutovém intervalu vzorky byly odebrány po 30, 60, 90 a 120 sekundách. Pro každou koncentraci a výkon byl vytvořen absorpční spektrum.

3.3.3. Změna vodivosti

Vodivost má velký vliv na tvar výboje a kvůli tomu byla prováděna změna ve vodivosti přidávkou dusičnanu sodného. Měření znova bylo prováděno v dvouminutovém intervalu, a vzorek odebírán pro UV-VIS spektroskopii po 30, 40, 60, 90 a 120 s při přidávku 25 mg/l a 50 mg/l dusičnanu sodného do roztoku dusičnanu stříbrného o koncentraci 100 mg/l.

3.3.4. SEM/EDS

Další charakterizace vygenerovaných nanočástic byla prováděna skenovací elektronovou mikroskopií a energiovou disperzní spektroskopií. Analyzován byl roztok AgNO_3 (100 mg/l) po dvouminutovém výboji se zápornou polaritou při výkonu 50 W. Vlastní vzorek pro SEM/EDS analýzu pak byl připraven odpařením 20 kapek plazmatem ošetřeného roztoku na speciálních hliníkových držácích.

3.3.5. Vliv průtoku plynu

V tomto experimentu argon byl dováděn z argonové lahvy, gumovou hadicí do plazmového reaktoru. Měření bylo prováděno stejně jako v případě bez zavádění plynu. Měření bylo prováděno pro průtoky plynu 10, 20, 30, 40 a 50 ml/min. Vzorek byl znova odebran pro UV-VIS analýzu po 30, 60, 90 a 120 sekundách.

Stejný experiment byl prováděn se zaváděním kyslíku. Byly pozorovány změny absorbance při průtoku plynu 10, 20, 30, 40 a 50 ml/min.

3.3.6. Diagnostika plazmatu

Diagnostika plazmatu v tomto experimentu byla prováděna optickou emisní spektroskopií.

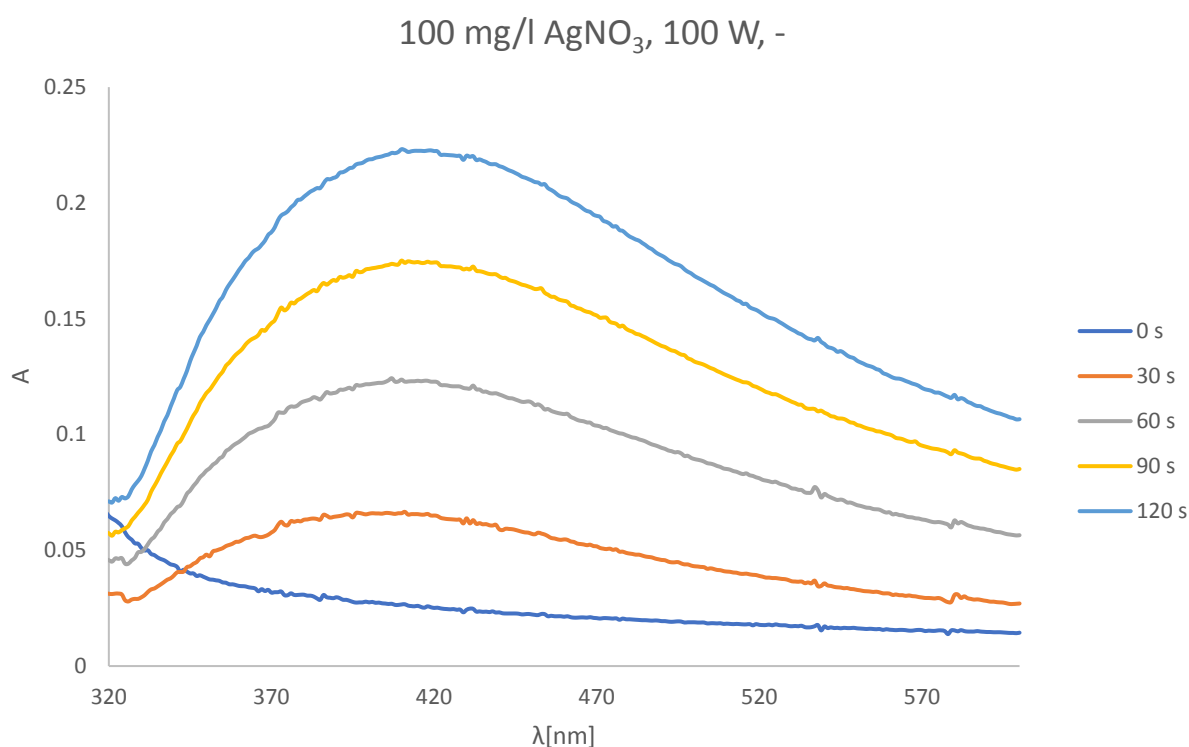
Byl připraven roztok AgNO_3 o koncentrací 100 mg/l který byl nalit do plazmového reaktoru. Do roztoku byly ponořeny tryska s přívodem plynu a protielektroda. Všechno bylo propojeno se zdrojem stejnosměrného napětí. Měření bylo prováděno bez zavádění plynu a se zaváděním argonu a kyslíku při průtocích 20 ml/min a 50 ml/min.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

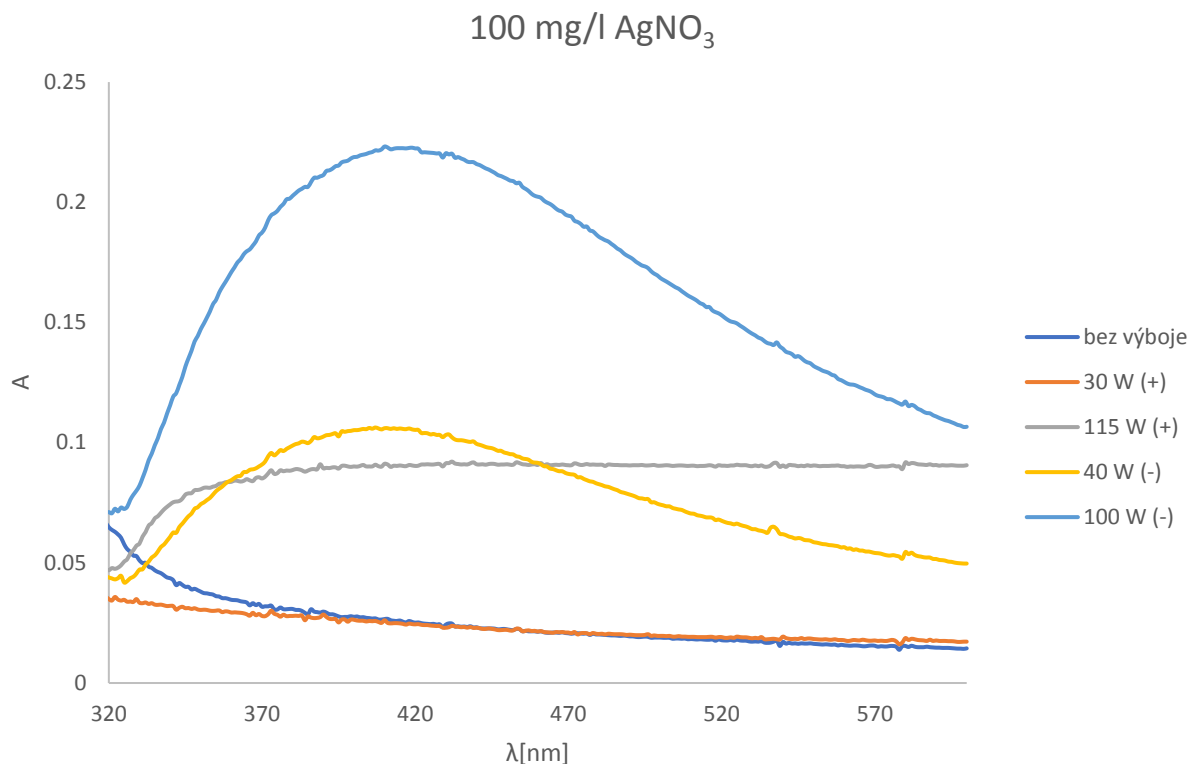
4.1. Změna polarizace a výkonu

Pro analýzu vygenerovaných nanočástic byla porovnána změna absorbance po 30, 60, 90 a 120 sekundách. Z Grafu č. 1 je jasné vidět že je absorbance největší po 120 s vygenerování nanočástic.

Z Grafu č. 2 je patrné, že při kladném zapojení nedochází k maximální absorbance při 400 nm a to potvrzuje nepřítomnost Ag nanočástic. Zvětšení výkonu také nepřispělo tvorbě nanočástic. Naopak, při zaporném zapojení došlo k absorbanci Ag nanočástic při přibližně 400 nm což potvrzuje jejich přítomnost v roztoku. Zvětšení výkonu způsobilo zvýšení absorpčního píku což potvrzuje větší pravděpodobnost tvorby Ag nanočástic. Po zapálení výboje došlo k změně barvy roztoku do žlutá. Čím déle výboj hořel, tím barva byla intenzivnější.



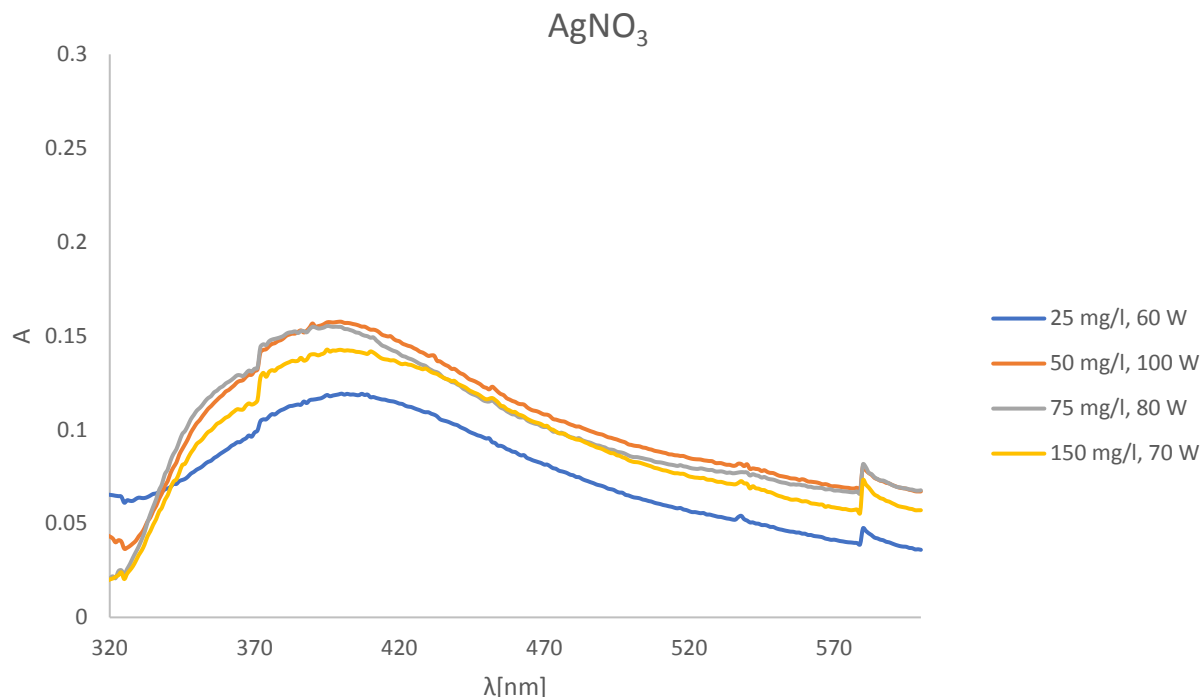
Graf č. 1 Absorpční spektra v dvouminutovém intervalu



Graf č. 2 Absorpční spektrum vygenerovaných nanočástic při změně polarity a intenzity výkonu po 120 s výboje

4.2. Změna koncentrace roztoku

Pro každou koncentraci a výkon byl vytvořen absorpční spektrum. Z Grafu č. 3 se může vidět porovnání absorpčních spekter pro každou koncentraci po 120 s generování nanočástic. Kvůli tomu že v roztoku neprobíhá jen elektrolyza ale je tam i výboj je není možné přepočítat koncentrace vygenerovaných nanočástic a udělat kalibrační křivku. Vzhledem k tomu byl zaveden experimentální parametr **k** který představuje maximální absorbanci vztáženou na použitý výkon. Čím větší **k**, tím větší pravděpodobnost že se nanočástice stříbra tam nacházejí ve větším množství. Hodnoty parametru **k**, maximální absorbance a použitého výkonu jsou prezentovány v Tabulce č. 1.



Graf č. 3 Absorpční spektrum vygenerovaných nanočástic při změně koncentrace roztoku AgNO_3 po 120 s výboje

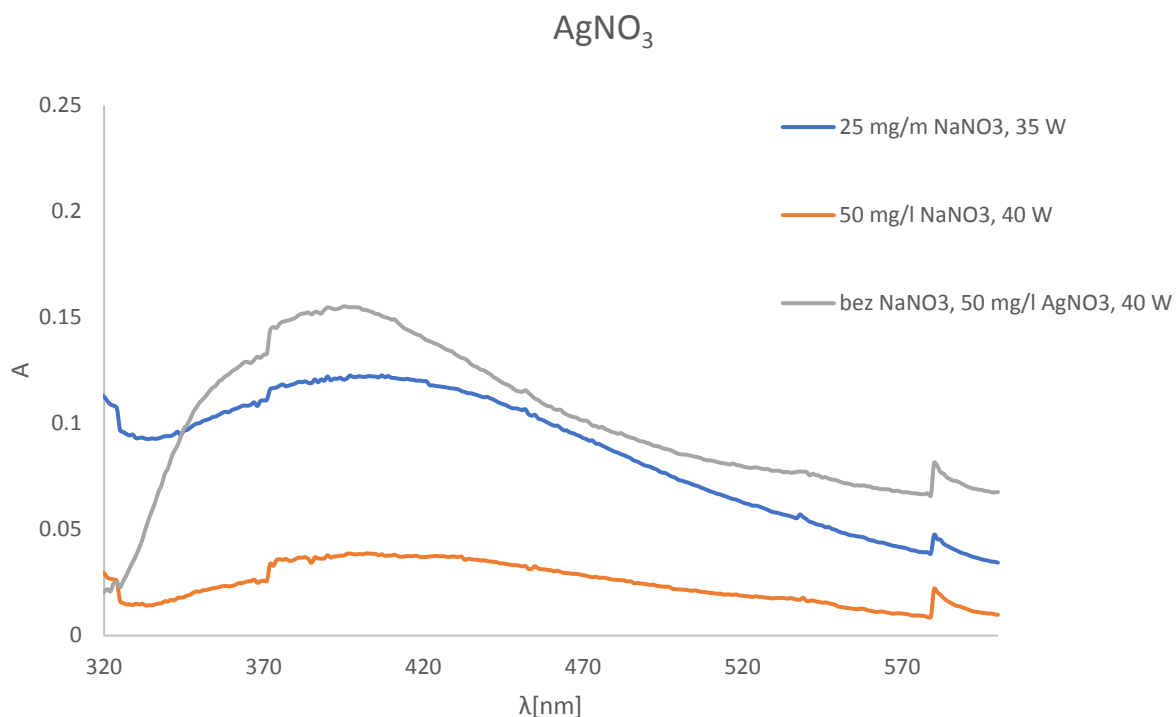
Tabulka č. 1 Maximální absorbance vygenerovaných NČ při určitém výkonu

Koncentrace [mg/l]	λ [nm]	Absorbance [-]	Výkon [W]	k
25	400	0,1192	60	0,0020
50	400	0,1575	100	0,0016
75	400	0,1547	80	0,0019
150	400	0,1425	70	0,0021

Po srovnání absorpčních spekter při jednotlivých koncentracích můžeme odvodit, že větší koncentrace nutno neznamena větší pravděpodobnost tvorby nanočástic.

4.3. Změna vodivosti

V Taulce č. 2 se nahází srovnání vodivosti před přidavkem soli a po přidavku soli. V grafu č. 4 se da vidět jak změna vodivosti ovlivnila maximální absorpční pík.



Graf č. 4 Absorpční spektrum při změně vodivosti roztoku po 120 s výboje

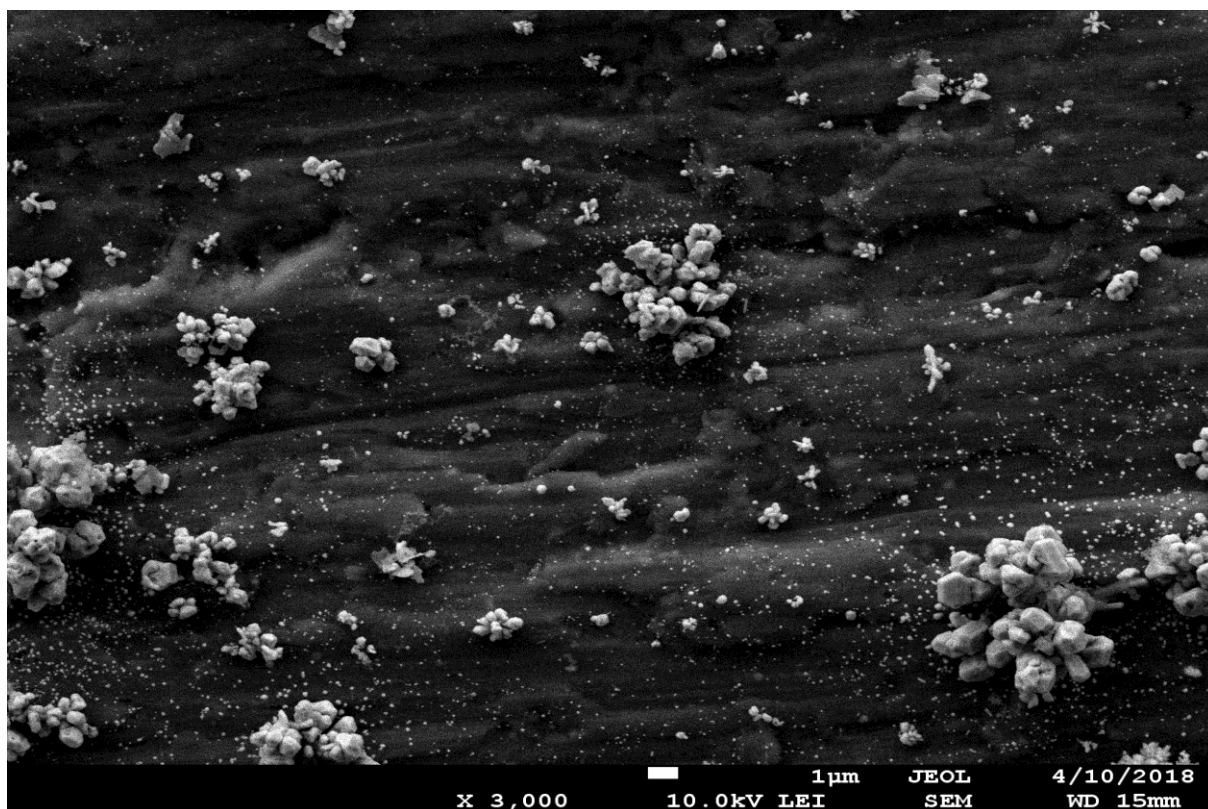
Tabulka č. 2 Změna vodivosti roztoku AgNO_3

Koncentrace NaNO_3 [mg/l]	λ [nm]	Absorbance	Výkon [W]	k	Vodivost [μS]
25	403	0,1224	35	0,0035	210
50	397	0,0387	40	0,0020	333
0	395	0,1553	40	0,0039	80

Podle výsledných absorpčních spekter se může odvodit, že větší vodivost roztoku má negativní vliv na syntézu nanočástic. Čím větší koncentrace NaNO_3 , tím menší pravděpodobnost tvorby Ag nanočástic.

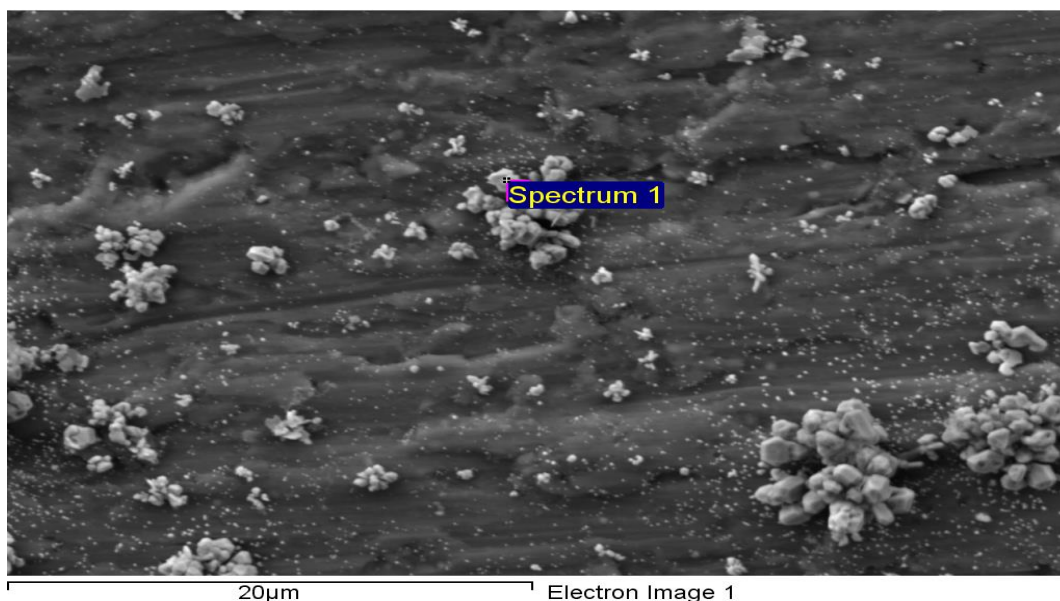
4.4. SEM/EDS

Byla provedená analýza vygenerovaných nanočástic skenovací elektronovou mikroskopií. Obrázek č. 6 představuje výstup ze skenovacího elektronového mikroskopu kde vidíme jasně potvrzení přítomnosti stříbrných nanočástic. Nanočástice jsou malé solitérní tečky, velké shluky jsou už aglomerované nanočástice.

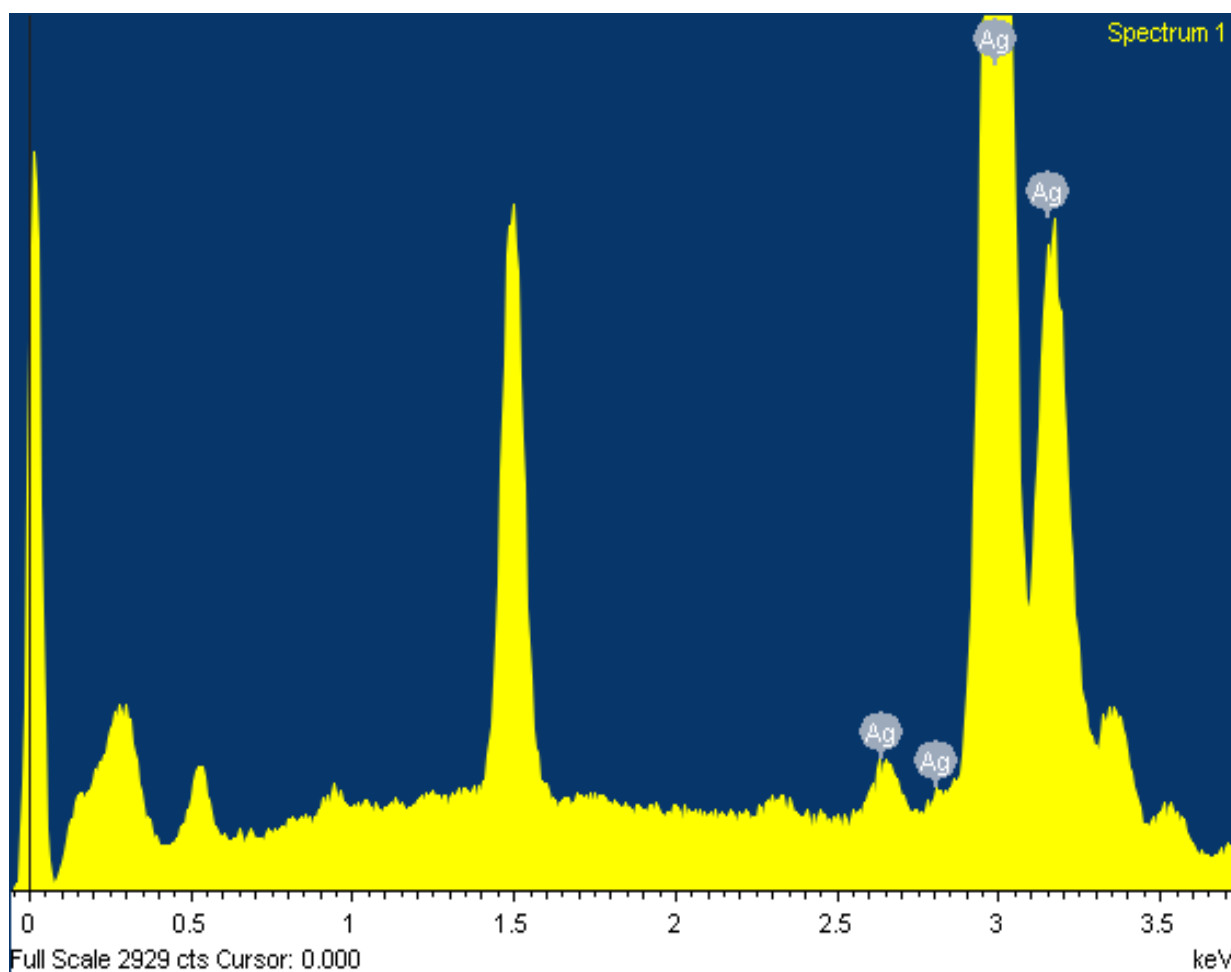


Obrázek č. 6 Snímek z SEM vygenerovaných Ag nanočástic

EDS analýza prvků byla provedená z místa vyznačeného na snímku (Obrázek č. 7), přičemž výsledek stříbro potvrdil u píků mezi 2,5 až 3,3 keV (Obrázek č. 8). Nízké píky na začátku spektra jsou nečistoty (např. uhlík), výrazný pík na 1,5 keV patří hliníku (cca 1,5 eV), který vznikl patrně kontaminací vzorku buď z držáku, na kterém byl roztok analyzován, nebo ke kontaminaci došlo při uvolňování prvku z hliníkové protielektrody.



Obrázek č. 7 Agregat nanočástic pro EDS analýzu (Spectrum 1)

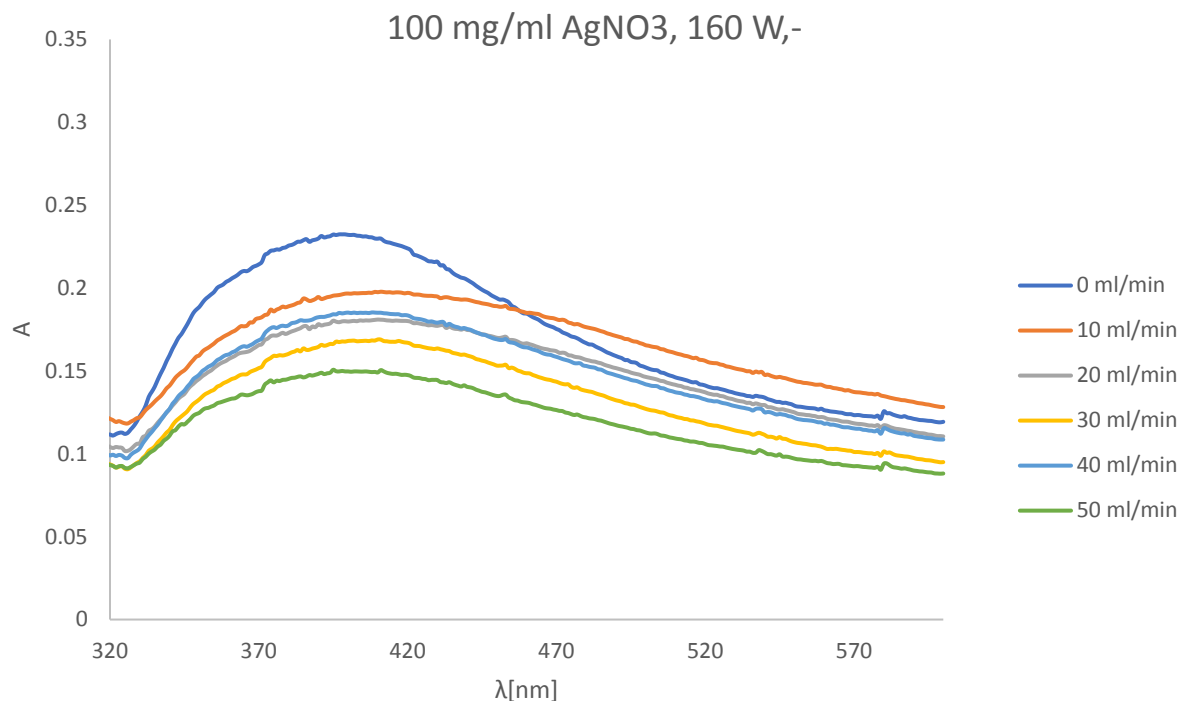


Obrázek č. 8 EDS analýza prvků

4.5. Vliv průtoku plynu

4.5.1. Argon

Na začátku experimentu byla udělána UV/VIS spektroskopie aby byla potvrzena maximální absorbance při přibližně 400 nm a tím i přítomnost Ag nanočástic. V Tabulce č. 3 je znázorněn dodávaný výkon, absorbance a parametr k . V tabulce č. 4 jsou uvedeny vodivost a pH roztoku a maximální přidávané napětí při nulovém průtoku Ar a po zavádění jednotlivých průtoků Ar. V grafu č. 5 byla porovnána absorpční spektra pro všechny průtoky (pro vzorek po 120 s generace nanočástic).



Graf č. 5 Absorpční spektra při různých průtocích argonu po 120 s výboje

Tabulka č. 3 Maximální absorbance vygenerovaných NČ pomocí zavádění Ar při určitém výkonu

průtok [ml/min]	λ [nm]	Absorbance	Výkon [W]	k
0	398	0,2324	160	0,0015
10	411	0,1978	160	0,0012
20	410	0,181	160	0,0011
30	411	0,689	160	0,0043
40	408	0,1853	160	0,0012
50	395	0,1507	160	0,00094

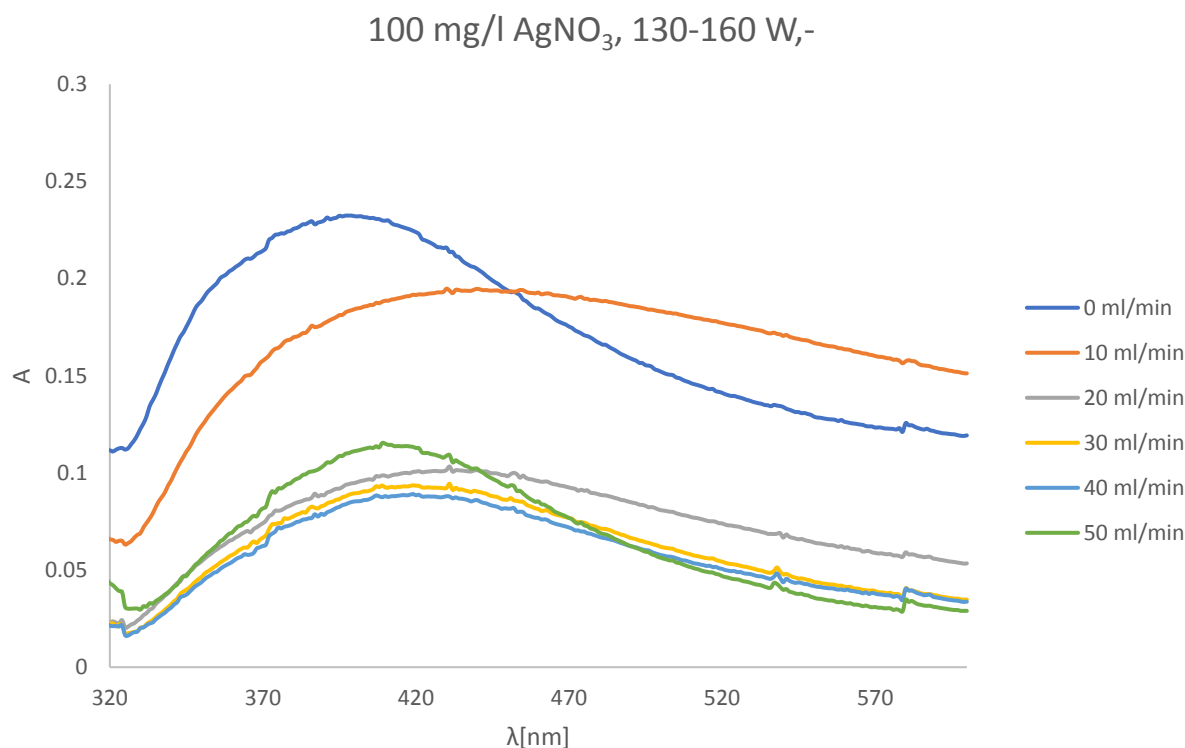
Tabulka č. 4 Změna vlastnosti roztoku před a po zavádění argonu

Průtok [ml/min]	pH	Vodivost [μS]	Maximální napětí [kV]
0	5,5	84,3	1,66
10	5,6	72	1,74
20	5,6	80,1	1,74
30	5,4	80	1,63
40	5,5	83	1,55
50	5,5	80	1,77

Podle výsledných spekter se může říct, že pravděpodobnost tvorby stříbrných nanočástic je největší při nulovém průtoku argonu.

4.5.2. Kyslík

Stejný experiment byl udělan při zavádění kyslíku. Srovnání absorpčních spekter je prezentováno v Grafu č. 6. Tabulky č. 5 a č. 6 znazornují přidavaný výkon a koeficient k , vodivost a PH roztoku a intenzitu přidavaného napětí před a po zavádění jednotlivých průtoků kyslíku.



Graf č. 6 Absorpční spektrum vygenerovaných nanočástic při zavádění kyslíku, po 120 s hoření výboje

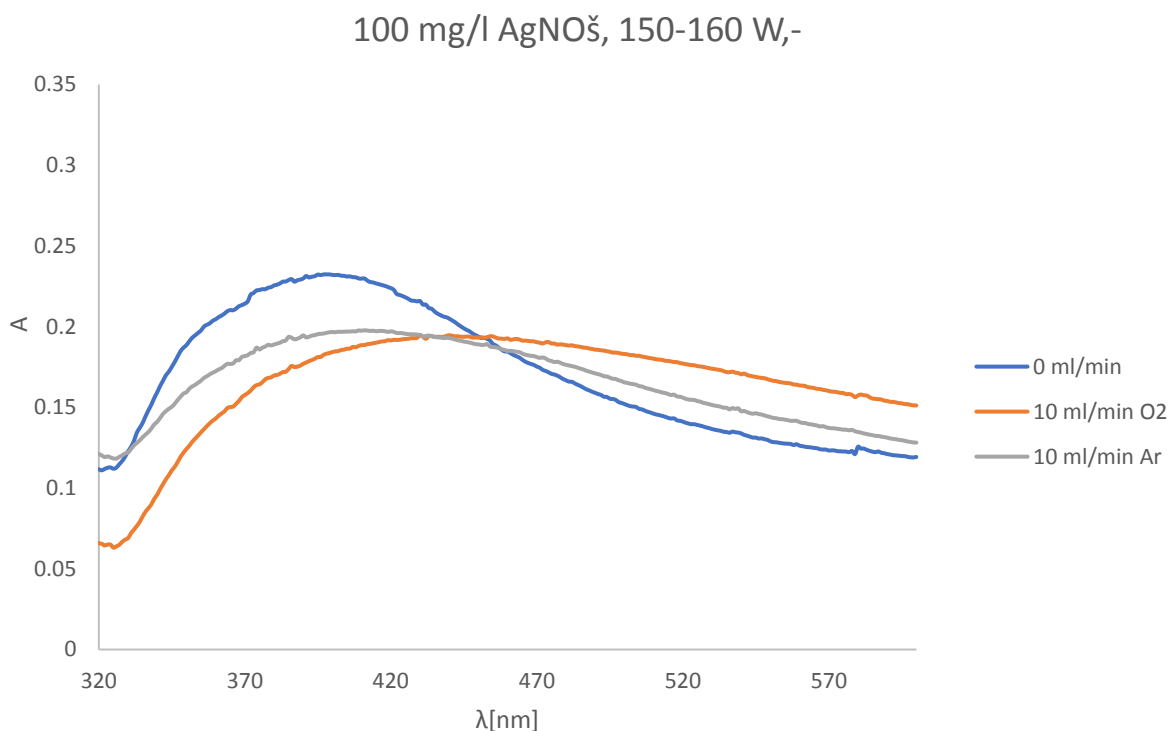
Tabulka č. 5 Maximální absorbance vygenerovaných NČ pomocí zavádění O_2 při určitém výkonu

Průtok [ml/min]	Absorbance	λ [nm]	Výkon [W]	k (A/P)
0	0,0938	398	160	0,00058
10	0,2147	440	150	0,0014
20	0,1033	431	150	0,00069
30	0,0935	409	150	0,00062
40	0,0887	418	130	0,00068
50	0,1154	409	160	0,00072

Tabulka č. 6 Změna vlastnosti roztoku před a po zavádění kyslíku

Průtok [ml/min]	PH	Vodivost [μ S]	Maximální napětí [kV]
0	5,4	81	1,66
10	5,5	93	1,6
20	6,5	92	1,7
30	5,2	91,3	1,71
40	5	87,9	1,83
50	5,15	93,1	1,71

Graf č. 7 ukazuje srovnání absorpčních spekter a absorpčních maxium vygenerovaných částic pomocí výboje v roztoku dusičnanu stříbrného bez zavádění plynu, se zaváděním Ar a se zaváděním O₂. V tabulkách č. 7 a č. 8 se může vidět porovnání maximálních absorbancí, výkonu, koeficientu k, pH a vodivosti roztoku a intenzity přidávaného napětí.



Graf č. 7 Srovnání absorpčních spekter AgNO₃ bez a se zaváděním plynu, po 120 s výboje

Tabulka č. 7 Porovnání dat bez a se zavádění plynu

Průtok [ml/min]	Absorbance	λ [nm]	Výkon [W]	k (A/P)
0	0,2324	398	160	0,0015
10 (Ar)	0,1978	411	150	0,0012
10 (O ₂)	0,2147	431	150	0,0014

Tabulka č. 8 Porovnání vlastností roztoku a intenzity přidávaného napětí bez a se zaváděním plynu

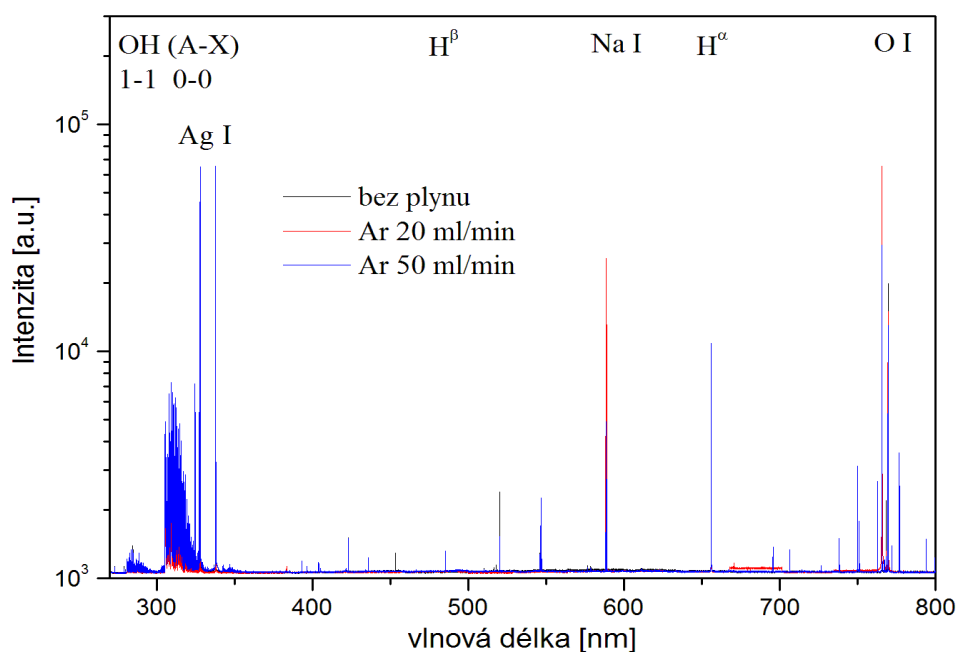
Průtok [ml/min]	PH	Vodivost [μS]	Maximální napětí [kV]
0	5,5	84,3	1,66
10 (Ar)	5,6	72	1,74
10 (O_2)	5,5	93	1,6

Při zavádění O_2 , stejně jako při zavádění Ar, nedoslo k zvýšení absorpance Ag nanočástic při 400 nm. Ale zavádění plynu má velký vliv na chemické složení plazmatu což je popsáno v další části práce.

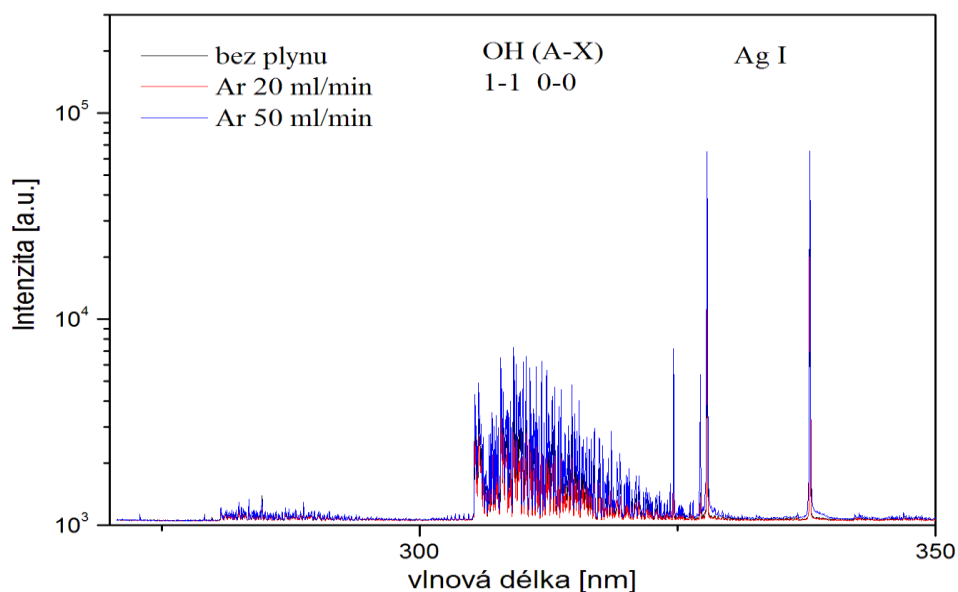
4.6. Diagnostika plazmatu

Diagnostika plazmatu byla provedená optickou emisní spektroskopií. V Grafu č. 8 je jasně vidět základní částice vzniklé ionizací molekul vody, respektive elektrolytu AgNO_3 , $\bullet\text{OH}$, atomární kyslík, atomární čáry vodíku ($\text{H}\alpha$, $\text{H}\beta$), sodík (není v elektrolytu, ale se objevuje díky znečištění/nevypláchnutí kádinky) a hlavně stříbro. Čáry argonu nejsou příliš výrazné, objevují se kolem 750 nm.

Graf č. 9 ukazuje přiblížení spektra $\bullet\text{OH}$ a stříbra (čáry na 328 a 338 nm) .

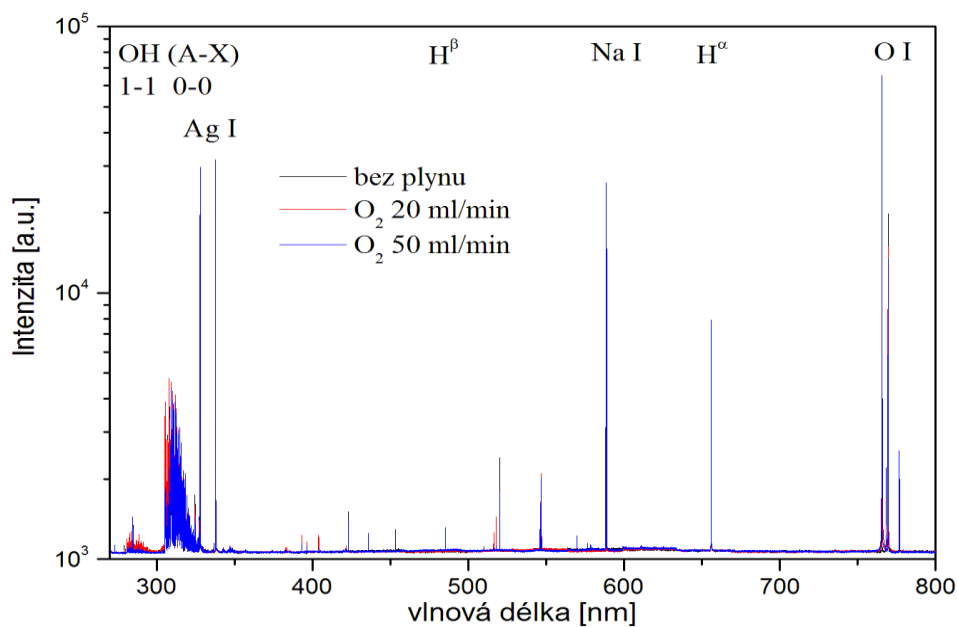


Graf č. 8 Optický emisní spektrum při zavádění Ar

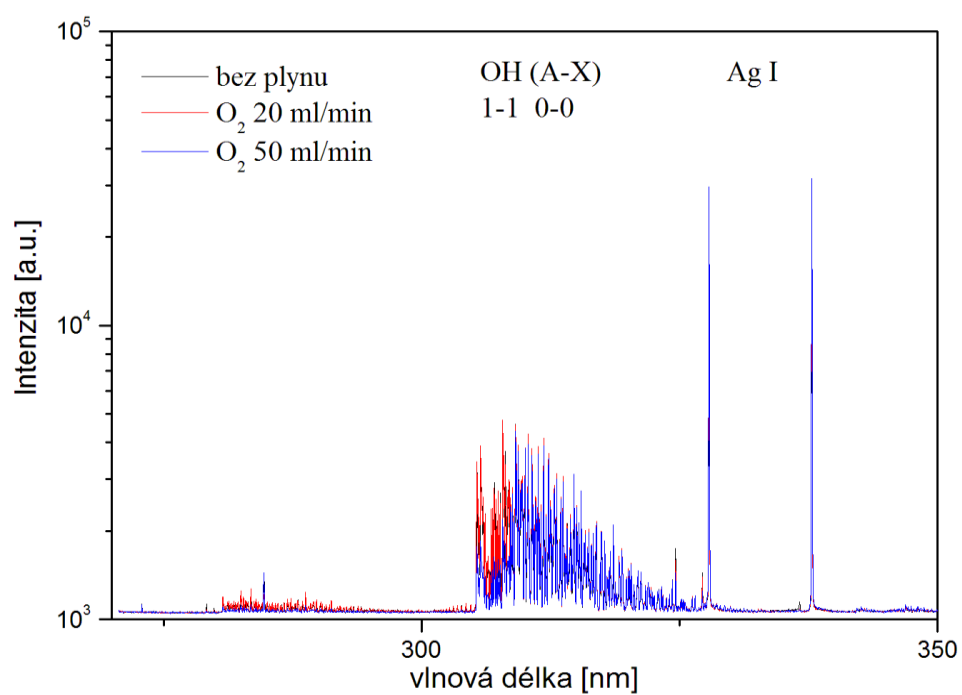


Graf č. 9 Přiblížení spektra OH radikálu a Ag

Graf č. 10 představuje optický emisní spektrum při zavádění kyslíku. V grafu č. 11 se da vidět přiblížení spektra \bullet OH radikálu a stříbra.



Graf č. 10 Optický emisní spektrum při zavádění O₂



Graf č. 11 Přiblížení spektra OH radikálu a Ag

Při porovnání se da říct že Ar měl větší vliv na intenzitu emitujícího záření než O₂ u spekter •OH radikálu a samotního stříbra a tím i kladný vliv na produkci Ag nanočástic výbojem v nízkoteplotním plazmatu.

5 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce byla zaměřená na syntézu Ag nanočástic pomocí výbojů ve vodném roztoku AgNO_3 . Generace elektrického výboje v kapalině způsobilo fyzikální a chemické procesy. Tyto procesy ovlivnily fyzické vlastnosti roztoku jako jsou vodivost, pH a teplota ale i došlo k chemickým změnám jako jsou tvorba $\bullet\text{OH}$ radikálů. Proto optimalizace těchto parametrů se stala velmi důležitou pro následnou produkci Ag nanočástic. V první části experimentu byla provedena změna některých vlastností jako jsou polarita a intenzita přidávaného napětí, koncentrace roztoku a vodivost a pozorovalo se jak ty změny ovlivní syntézu nanočástic. Hlavním cílem této práce je však studium vlivu zavádění plynu a to inertního Ar a reaktivního O_2 . Při zkoumání různých vlivů na generaci nanočástic, pro jejich charakterizaci byla použita UV-VIS spektroskopie, skenovací elektronová mikroskopie a energetická disperzní rentgenová spektroskopie. Pomocí SEM/EDS analýzy byla potvrzena přítomnost Ag nanočástic v roztoku. Ag nanočástice mají sférický tvar s hladkou povrchovou morfologií. Průměr nanočástic je přibližně 100 nm. Po změně polarity a intenzity přidávaného napětí se může odvodit, že neoptimálnější je zapojení v kterém tryska hraje roli katody a čím větší výkon tím větší pravděpodobnost vzniku Ag nanočástic. Při kladném zapojení nedošlo k tvorbě nanočástic. Dále byl zkoumán vliv různých koncentrací roztoku AgNO_3 . Při zvýšení koncentrace roztoku došlo k minimálnímu zvětšení absorpčního píku, dokud už další zvětšení koncentrace nemělo kladný vliv na absorbanci Ag nanočástic. Vodivost je jedna z nejdůležitějších vlastností roztoku a může mít velký vliv na generaci plazmatu. Pro účely zkoumání generace Ag nanočástic do roztoku AgNO_3 byl přidán NaNO_3 o různých koncentracích což mnohem zvětšilo vodivost roztoku. Z absorpčních spekter je patrné, že větší vodivost roztoku AgNO_3 má negativní vliv na tvorbu Ag nanočástic. Čím větší vodivost, tím menší pravděpodobnost tvorby Ag nanočástic. Po optimalizaci různých parametrů dále byl zkoumán vliv plynu na syntézu Ag nanočástic. Poprvé byl zaváděn Ar. Argon je jednoatomový plyn který tvoří excimery a podporuje disociaci vody což podporuje vznik $\bullet\text{OH}$ a $\bullet\text{H}$ radikálů. Kyslík je velmi reaktivní plyn, ale i vedle své reaktivity měl menší vliv na produkci $\bullet\text{OH}$ radikálu a samotného stříbra než argon což je patrné z optického emisního spektra při diagnostice plazmatu. Tím se dá říci že Ar má kladný vliv na generaci plazmatu a syntézu samotných Ag nanočástic. Z porovnání UV-VIS absorpčních spekter jednotlivých vzorců je patrné že při zavádění plynu dochází k absorbanci při větším vlnovém délce. Posunutí vlnové délky může mít vliv na velikost vygenerovaných Ag nanočástic. Velikost hraje důležitou roli v studiích toxicity Ag nanočástic na lidské buňky. Během tohoto experimentu nedošlo k žádným potížím. Metoda je rychlá a levná a umožňuje lehkou manipulaci různými parametry.

6 POUŽITÉ ZDROJE

- [1] Silver Nanoparticle Synthesis through arc-discharge in deionized water medium, 2017. *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials* [online]. **9**(4), 153 - 157 [cit. 2018-05-18]. Dostupné z: http://www.chalcogen.ro/153_CetinH.pdf
- [2] Nanoparticle: An overview of preparation and characterization, 2011. *Journal of Applied Pharmaceutical Science* [online]. **1**(6), 228 - 234 [cit. 2018-05-18]. Dostupné z: http://www.japsonline.com/admin/php/uploads/159_pdf.pdf
- [3] Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches, 2016. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. **17**(9), 37 [cit. 2018-05-18]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5037809/>
- [4] Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects, 2012. *International Nano Letters* [online]. **2**(32), 10 [cit. 2018-05-18]. Dostupné z: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1186%2F2228-5326-2-32.pdf>
- [5] Nanočástice I, 2009. *Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou* [online]. **7**(1), 11 [cit. 2018-05-18]. Dostupné z: <http://ksicht.natur.cuni.cz/serialy/nanocastice/1>
- [6] Toxicity of Silver Nanoparticles Increases during Storage Because of Slow Dissolution under Release of Silver Ions, 2010. *Chem. Mater.* [online]. **22**(16), 4548–4554 [cit. 2018-05-18]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm100023p>
- [7] VAZQUEZ-MUÑOZ, Roberto, BORREGO, Belen, JUÁREZ-MORENO, Karla, GARCÍA-GARCÍA, Maritza, D. MOTA MORALES, Josué, BOGDANCHIKOVA, Nina a HUERTA-SQUERO, Alejandro. Toxicity of silver nanoparticles in biological systems: Does the complexity of biological systems matter?. *Toxicology Letters* [online]. 2017, **276**, 11-20 [cit. 2018-05-18]. DOI: 10.1016/j.toxlet.2017.05.007. ISSN 03784274. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378427417301844>
- [8] Plasma Synthesis of Nanoparticles, 2007. *KONA Powder and Particle Journal* [online]. **25**(1), 39-55 [cit. 2018-05-18]. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/4f63/09e572890a98b78128fedfc06b05d921dcb4.pdf>
- [9] KOZÁKOVÁ, Zdenka. *Electric discharges in water solutions: Elektrické výboje ve vodných roztocích : short version of habilitation thesis : Physical Chemistry*. Brno: Vutium, 2013. ISBN 978-80-214-4762-2.
- [10] Electrical Discharges in Liquids and Gas/Liquid Environment, 2015. *Institute of Plasma Physics of CAS* [online]. Praha: Institute of Plasma Physics of CAS [cit. 2018-05-18]. Dostupné z: http://www.ipp.cas.cz/vedecka_struktura_ufp/impulsni_plazmove_systemy/vyzkumna_temata/vyboje_ve_vode/
- [11] STARÁ, Zdenka, 2006. *Study of Chemical Processes In Electrical Discharges In Liquids*. Brno. Disertační práce. VUT , Fakulta Chemická.
- [12] HSIEH, Kevin C., Huihui WANG a Bruce R. LOCKE. Analysis of Electrical Discharge Plasma in a Gas-Liquid Flow Reactor Using Optical Emission Spectroscopy and the

Formation of Hydrogen Peroxide. *Plasma Processes and Polymers* [online]. 2016, **13**(9), 908-917 [cit. 2018-05-18]. DOI: 10.1002/ppap.201500204. ISSN 16128850. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ppap.201500204>

[13] EDITED BY VASILE I. PARVULESCU a MONICA MAGUREANU AND PETR LUKES. *Plasma chemistry and catalysis in gases and liquids*. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. ISBN 9783527649525.

[14] Paul Ceccato. Filamentary plasma discharge inside water: initiation and propagation of a plasmain a dense medium. Engineering Sciences [physics]. Ecole Polytechnique X, 2009. English. <pastel-00005680>

[15] Spektrofotometr, 2001-. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2018-05-18]. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Spektrofotometr.jpg>

[16] *Engineered Nanoparticles: Structure, Properties and Mechanisms of Toxicity*. 1. Amsterdam: Elsevier, Academic Press, 2015,s. 125–170. ISBN 0128014067, 978-0-12-801406-6.

[17] Scanning Electron Microscopy, 2003. In: *Nanoscience Instruments* [online]. Alexandria: Nanoscience Instruments [cit. 2018-05-18]. Dostupné z: <https://www.nanoscience.com/technology/sem-technology/>

[18] Scanning Electron Microscopy (SEM), 2017. In: *Using Media to Enhance Teaching and Learning* [online]. Minnesota: Carleton College [cit. 2018-05-18]. Dostupné z: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html

[19] Analysis via Scanning Electron Microscopy / Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM/EDS), 2017. In: *NTS* [online]. Calabasas, CA: WebpageFX [cit. 2018-05-18]. Dostupné z: <https://www.nts.com/services/testing/electrical/sem-eds-analysis/>

[20] ENERGY DISPERSIVE X-RAY SPECTROSCOPY, 2014. In: *The Handbook of Analytical Methods for Materials (HAMM)* [online]. Plymouth: Materials Evaluation and Engineering [cit. 2018-05-18]. Dostupné z: https://www.mee-inc.com/files/9314/2118/3293/HAMM_2014-EnergyDispersiveX-RaySpectroscopy.pdf

[21] What is Optical Emission Spectroscopy (OES)?, 1994. In: *Hitachi, Ltd.* [online]. Tokyo: Hitachi [cit. 2018-05-18]. Dostupné z: [https://hha.hitachi-hightech.com/en/blogs-events/blogs/2017/10/25/optical-emission-spectroscopy-\(oes\)/](https://hha.hitachi-hightech.com/en/blogs-events/blogs/2017/10/25/optical-emission-spectroscopy-(oes)/)

[22] Návodý na laboratorní cvičení z plazmochemie: optická emisní spektroskopie. In: [online]. Vysoké učení technické v Brně,Fakulta chemická: Ústav spotřební chemie. [cit.2018–05–20]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/elearning/mod/resource/view.php?id=222914>.